

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-311785

(43)Date of publication of application : 07.11.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
C08G 61/00  
C08K 5/00  
C08L 65/00  
C09K 11/06  
H05B 33/22

(21)Application number : 11-119616

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.1999

(72)Inventor : ONISHI TOSHIHIRO  
KITANO MAKOTO

## (54) POLYMER LIGHT EMITTING ELEMENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an easily prepared polymer light emitting element having high efficiency, excellent heat-resistance and a service life.

**SOLUTION:** This polymer light emitting element has at least one layer of an organic layer containing at least one kind of charge transport compound selected from the group comprising a charge transport monomer, a compound wherein the two monomers are bonded directly or via a conjugated or nonconjugated linkage group, and a compound wherein the three monomers are bonded directly or via a conjugated or nonconjugated linkage group, and containing polymer phosphor, between electrodes comprising a pair of positive and negative electrodes of which at least one is transparent or translucent. The polymer phosphor is a conjugated polymer exhibiting fluorescence in a solid state, it has 103-107 of number-average molecular weight in terms of polystyrene, and weight ratio of the charge transport compound to the conjugated polymer is 99:1-50:50.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

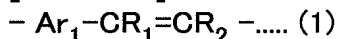

---

## [Claim(s)]

[Claim 1]At least one side to inter-electrode [ which consists of the anode and the negative pole of a transparent or translucent couple ]. A compound which a monomer of charge transport nature and these two monomers combined via bond groups of direct, a conjugated system, or a non-conjugated system, And at least one kind of charge transport nature compound chosen from a group which consists of a compound which these three monomers combined via bond groups of direct, a conjugated system, or a non-conjugated system, And it has at least one layer of organic layers containing a polymeric fluorescent substance, and these polymeric fluorescent substances are conjugated system polymers in which fluorescence is shown according to a solid state, A polymers light emitting device, wherein number average molecular weights of polystyrene conversion are  $10^3 - 10^7$  and weight ratios to these conjugated system polymers of this charge transport nature compound are 99:1-50:50.

[Claim 2]The polymers light emitting device according to claim 1 whose polymeric fluorescent substance is characterized by the sum total of those repeating units being conjugated system polymers which are more than [ of all the repeating units ] 50 mol % including a repeating unit shown with a following formula (1) one or more kinds.

## [Formula 1]



[Here, Ar<sub>1</sub> is the allylene group or heterocyclic compound group with which the number of carbon atoms which participates in a conjugated bond consists of four or more pieces [ 20 or less ]. R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> show the basis chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the aryl group of the carbon numbers 6-20, a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-20, and a cyano group independently, respectively. ]

[Claim 3]The polymers light emitting device according to claim 1 or 2, wherein a charge transport nature compound is a monomer of charge transport nature.

[Claim 4]The polymers light emitting device according to any one of claims 1 to 3, wherein a monomer of electron hole transportability is a hydrazone derivative, a pyrazoline derivative, an arylamine derivative, a stilbene derivative, or a triphenyl diamine derivative.

[Claim 5]A monomer of electron transport property An oxadiazole derivative, anthra quinodimethane, or its derivative, Benzoquinone or its derivative, a naphthoquinone, or its derivative, Anthraquinone or its derivative, tetracyano ANSURA quinodimethane, or its derivative, The polymers light emitting device according to any one of claims 1 to 4 being a metal complex of fluorenone or its derivative, diphenyldicyanoethylene or its derivative, diphenoquinone, its derivative, 8-hydroxyquinoline, or its derivative.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a polymers light emitting device (it may be hereafter called polymers LED.).

[0002]

[Description of the Prior Art]Organic fluorescent dye is made into a luminous layer as a back light or a planar display, The element (JP,59-194393,A) which has the two-layer structure which laminated the organic charge transport compound, and the element (WO No. 9013148 public presentation specification, JP,3-244630,A) using polymers as a fluorescent substance are reported. The electroluminescent element using these organic fluorescent substances has the feature that multicolor luminescence is obtained easily in addition to a low-voltage direct-current drive and high-intensity. In these elements, when it is considered as a laminated structure, there is a problem to which the luminous efficiency of an element falls depending on the fluorescent substance to be used by crystallization of a fluorescent substance. Problems, like efficiency is low were pointed out in the thing using polymers as a fluorescent substance. In order to solve these problems, a stable material and an efficient fluorescent substance are proposed thermally.

[0003]Doping a low molecule fluorescent substance to a low-molecular hole transporting material at JP,8-231951,A is indicated, and high luminous efficiency is attained. In this case, although the doping quantity of coloring matter is about 5 % of the weight, when it large-area-izes, it is difficult [ it / techniques, such as vapor codeposition, are required for control of doping quantity, and ] to dope uniformly.

[0004]On the other hand, to JP,4-212286,A, mixing a fluorescent substance and a charge transporting material to electron hole transportability polymers is indicated for solution of these problems. To JP,5-247460,A or JP,6-73374,A, mixing an electron-transport-property compound one to 40% of the weight to a polymeric fluorescent substance is indicated. The polymers light emitting device which used the mixed material of electron hole transportability polymers and a conjugated system polymeric fluorescent substance and it for WO 95/No. 01871 public presentation specification is indicated. It is indicated by setting the degree of polymerization of conjugated system polymers to 2-2000, and mixing the mixing ratio over the polymers nature conjugated system fluorescent material of electron hole transportability polymers or more by 1:1 on these open specifications, that luminous efficiency improves.

[0005]However, electron hole transportability polymers had a case where a low-molecular fluorescent substance dissociated and condensed in film mixture, and concentration quenching was started, in the method of mixing a low-molecular fluorescent substance and charge transporting material. These elements did not necessarily have the enough characteristics, such as luminous efficiency, heat resistance, and the long lasting characteristic, and improvement in the further characteristic was called for. Therefore, in the element using a polymeric fluorescent substance, it had the feature of the polymers that creation is easy, and it was efficient and the element which was moreover excellent in heat resistance and a life was called for.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is easy to create, it is efficient, and there is in providing the polymers light emitting device which was moreover excellent in heat resistance and a life.

[0007]

[Means for Solving the Problem]In order that this invention persons may raise the heat resistance of a polymers light emitting device, and a luminescent characteristic in view of such a situation, as a result of inquiring wholeheartedly, it is mixing a polymeric fluorescent substance and a specific charge transport nature compound with the specific mixing ratio, It found out giving efficiency, a life, and a polymers light emitting device excellent in heat resistance, and resulted in this invention. To namely, inter-electrode [ which consists of the anode and the negative pole of a couple that at least one side of this invention is transparent or translucent ]. A compound which a monomer of charge transport nature and these two monomers combined via bond groups of direct, a conjugated system, or a non-conjugated system, And at least one kind of charge transport nature compound chosen from a group which consists of a compound which these three monomers combined via bond groups of direct, a conjugated system, or a non-conjugated system, And it has at least one layer of organic layers containing a polymeric fluorescent substance, and these polymeric fluorescent substances are conjugated system polymers in which fluorescence is shown according to a solid state, Number average molecular weights of polystyrene conversion are  $10^3 - 10^7$ , and a weight ratio to these conjugated system polymers of this charge transport nature compound is applied to a polymers light emitting device which are 99:1-50:50.

[0008]

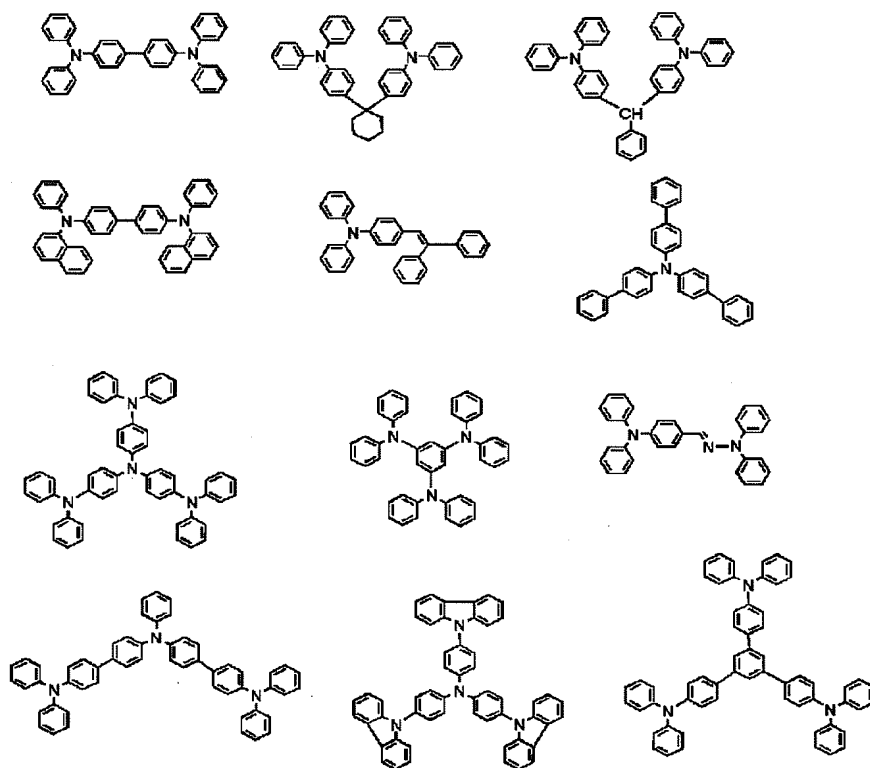
[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention is explained in detail. The weight ratios to these conjugated system polymers of the charge transport nature compound of the polymers light emitting device of this invention are 99:1-50:50, and it is preferred that it is the range of 95:5-60:40. When the weight ratio to this polymeric fluorescent substance of this charge transport nature compound is larger than 99:1, sufficient luminescent characteristic may not be acquired, and when smaller than 50:50, this polymeric fluorescent substance and this charge transport nature compound may carry out phase separation. As for the sum total of the weight of the compound which furthermore has this charge transport nature compound in an organic layer, and this polymeric fluorescent substance, it is preferred that it is 60 % of the weight - 100% of the weight of a range to the weight of this organic layer.

[0009]The compound in which the monomer of charge transport nature and this monomer combined two charge transport nature compounds used for this invention by the bond groups of direct, a conjugated system, or a non-conjugated system, And in the bond groups of direct, a conjugated system, or a non-conjugated system, this monomer is at least one kind of charge transport nature compound chosen from the group which consists of a compound united three pieces, is a monomer of charge transport nature preferably, and is a monomer of electron hole transportability still more preferably. As a monomer of charge transport nature, there is a monomer of electron hole transportability and/or electron transport property, and the monomer known as the hole transporting material and/or electron transport material of a low molecule system can be used.

[0010]As a monomer of electron hole transportability, a hydrazone derivative, a pyrazoline derivative, an arylamine derivative, a stilbene derivative, and a triphenyl diamine derivative are mentioned. Specifically JP,57-101844,A, a 58-197043 gazette, A 58-32372 gazette, a 58-15936 gazette, a 59-15251 gazette, The monomer indicated in JP,2-36270,A, the 2-210451 gazette, and the 3-37992 gazette, The monomer etc. which were replaced by the substituent chosen from the group which the monomer shown in the following-ization 2 and this monomer become from an alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, an aryl group, an aryloxy group, an alkylamino group, and an alkyl silyl group are illustrated. In these, they are an arylamine derivative and a triphenyl diamine derivative preferably.

[0011]

[Formula 2]



[0012]As a monomer of electron transport property, an oxadiazole derivative, anthraquinodimethane, or its derivative, Benzoquinone or its derivative, a naphthoquinone, or its derivative, Anthraquinone or its derivative, tetracyano ANSURA quinodimethane, or its derivative, The metal complex of fluorenone or its derivative, diphenyldicyanoethylene or its derivative, diphenoquinone, its derivative, 8-hydroxyquinoline, or its derivative is illustrated. The monomer specifically indicated in JP,63-70257,A, a 63-175860 gazette, JP,2-135359,A, 2-135361, 2-209988, 3-37992, and a 3-152184 gazette is illustrated. Preferably, the metal complex of an oxadiazole derivative, benzoquinone or its derivative, anthraquinone, its derivative, 8-hydroxyquinoline, or its derivative is mentioned.

[0013]As bond groups of this conjugated system or a non-conjugated system, An alkylene group which has oxygen, sulfur, and 1-20 carbon atoms, a divalent cyclo alkylene group which has 3-20 carbon atoms, It is the divalent bond groups which consists of at least one kind of bond groups chosen from a group which consists of an allylene group which has 1-20 carbon atoms, a divalent heterocyclic compound group which has 1-20 carbon atoms, a vinylene group, an ester group, a carbonyl group, a thionyl group, a urethane group, an amide group, and an imido group. A straight chain or an alkylene group of branching may be sufficient as this alkylene group here. This allylene group and a heterocyclic compound group may be replaced by alkyl group, aryl group, and an alkoxy group.

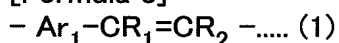
[0014]As a polymeric fluorescent substance used for a polymers light emitting device in this invention, a solid state shows fluorescence with polymers and conjugated system polymers meltable to an organic solvent should just be illustrated. As meltable conjugated system polymers, to the above-mentioned organic solvent, polyphenylene and its derivative, It is a polymer in the 2 or 5th place and its derivative of a complex five-membered ring compound, a polymer which a polynuclear aromatic compound combined by carbon-carbon bonding and its derivative or polyarylene vinylene, and its derivative, and polyarylene vinylene and its derivative are especially preferred. In order for conjugated system polymers to be fusibility, each derivative which has a long-chain substituent in a side chain is preferred.

[0015]including one or more kinds of repeating units shown with a following formula (1) as polyarylene vinylene and its derivative -- and the sum total of a repeating unit of that -- more than 50 mol % of all the repeating units -- an included polymer is mentioned. Although based also

on structure of this repeating unit, it is preferred that a repeating unit shown by a formula (1) is more than [ of all the repeating units ] 70 mol %. This polymeric fluorescent substance may contain a divalent aromatic-compounds group or its derivative, a divalent heterocyclic compound group, its derivative, or a basis obtained combining them as repeating units other than a repeating unit shown by a formula (1). A repeating unit shown by a formula (1) and other repeating units may be connected in a unit of non-conjugate which has an ether group, an ester group, an amide group, an imido group, etc., and those disconjugation portions may be contained in a repeating unit.

[0016]

[Formula 3]



[0017] In the case of the conjugated system polymers in which a polymeric fluorescent substance includes the repeating unit of a formula (1), as  $\text{Ar}_1$  of a formula (1), the number of carbon atoms which participates in a conjugated bond is the allylene group or heterocyclic compound group which consists of four or more pieces [ 20 or less ].  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  show the basis chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the aryl group of the carbon numbers 6-20, a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-20, and a cyano group independently, respectively.

[0018] About an example of a polymeric fluorescent substance including a repeating unit of a formula (1), JP,3-244630,A, JP,5-202355,A, JP,6-73374,A, JP,7-97569,A, JP,7-147190,A, JP,7-278276,A, JP,7-300580,A, JP,9-35870,A, JP,9-45478,A, JP,9-111233,A, JP,9-263754,A, JP,10-114891,A, JP,10-324870,A, WO 94/No. 29883 public presentation specification, WO 98/No. 21262 public presentation specification, A fluorene series polymer etc. which are indicated to the polyarylene vinylene written in WO 98/No. 18996 public presentation specification and WO No. 9827136 public presentation specification and JP,10-36487,A can use it conveniently.

[0019] A number average molecular weight of polystyrene conversion from influencing the mixed state with said charge transport nature compound about a molecular weight of a polymeric fluorescent substance used for this invention is the range of  $10^3 - 10^7$ .

[0020] Next, what is necessary is just to have further at least an organic layer which contains said charge transport nature compound and a polymeric fluorescent substance as a structure of a polymers light emitting device of this invention, and the following structures of a-e are illustrated.

a) The anode / electron hole transporting bed / luminous layer / negative pole b anode / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / negative pole c anode / luminous layer / electron transport layer / negative pole d anode / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / negative pole (/ expresses a laminated structure here.)

Here, a luminous layer is a layer which has a function which emits light. Although an organic layer of this invention is used for a luminous layer, two or more organic layers may be used. An electron hole transporting bed is a layer which has the function to convey an electron hole, and an electron transport layer is a layer which has the function to convey an electron. An electron transport layer and an electron hole transporting bed are generically called a charge transport layer. A luminous layer, an electron hole transporting bed, and an electron transport layer may be used more than two-layer independently, respectively.

[0021] Generally what has the function to improve electric charge injection efficiency from an electrode among charge transport layers which adjoined an electrode and were provided, and has the effect of dropping driver voltage of an element may be called especially an electric charge pouring layer (a hole injection layer, an electronic injection layer).

[0022] Furthermore, for an improvement of improvement in adhesion with an electrode, and electric charge pouring from an electrode, an electrode may be adjoined, and the aforementioned electric charge pouring layer or an insulating layer of 2 nm or less of thickness may be provided, and a thin buffer layer may be inserted in an interface of a charge transport layer or a luminous

layer for improvement in adhesion of an interface, mixed prevention, etc. About turn of a layer to laminate, a number, and thickness of each class, luminous efficiency and an element life can be taken into consideration, and it can use suitably.

[0023]In this invention, polymers LED which adjoined the negative pole and provided an electric charge pouring layer as polymers LED which provided an electric charge pouring layer (an electronic injection layer, a hole injection layer), and polymers LED which adjoined the anode and provided an electric charge pouring layer are mentioned. For example, specifically, the following structures of e-p are illustrated.

e) Anode / electric charge pouring layer / luminous layer / negative pole f anode / luminous layer / electric charge pouring layer / negative pole g anode / electric charge pouring layer / luminous layer / electric charge pouring layer / negative pole h anode / electric charge pouring layer / electron hole transporting bed / luminous layer / negative pole i anode / electron hole transporting bed / luminous layer / electric charge pouring layer / negative pole j anode / electric charge pouring layer / electron hole transporting bed / luminous layer/. Electric charge pouring layer / negative pole k anode / electric charge pouring layer / luminous layer / charge transport layer / negative pole l anode / luminous layer / electron transport layer / electric charge pouring layer / negative pole m anode / electric charge pouring layer / luminous layer / electron transport layer / electric charge pouring layer / negative pole n anode / electric charge pouring layer / electron hole transporting bed / luminous layer / charge transport layer / negative pole o anode / electron hole transporting bed/. A luminous layer / electron transport layer / electric charge pouring layer / negative pole p anode / electric charge pouring layer / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / electric charge pouring layer / negative pole

[0024]As a concrete example of an electric charge pouring layer, it is provided between a layer, and the anode and an electron hole transporting bed containing a conductive polymer. It is provided between a layer, and the negative pole and an electron transport layer containing material which has the ionization potential of a middle value of an anode material and a hole transporting material included in an electron hole transporting bed, and a layer containing material which has the electron affinity of a middle value of a cathode material and an electron transport material included in an electron transport layer are illustrated.

[0025]In the case of an included layer, the above-mentioned electric charge pouring layer a conductive polymer electrical conductivity of this conductive polymer, It is preferred that more than  $10^{-5}$  S/cm is below  $10^3$ , in order to make leakage current between emission pixels small, below  $10^2$  is [ more than  $10^{-5}$  S/cm ] more preferred, and below  $10^1$  is [ more than  $10^{-5}$  S/cm ] still more preferred.

[0026]Usually, in order for below  $10^3$  to carry out [ more than  $10^{-5}$  S/cm ] electrical conductivity of this conductive polymer, optimum dose of ion is doped to this conductive polymer. If a kind of ion to dope is a hole injection layer and they are an anion and an electronic injection layer, it is a cation. As an example of an anion, polystyrene sulfonate ion, alkylbenzene-sulfonic-acid ion, camphor sulfonic acid ion, etc. are illustrated, and a lithium ion, sodium ion, potassium ion, tetrabutyl ammonium ion, etc. are illustrated as an example of a cation.

[0027]As thickness of an electric charge pouring layer, it is 1 nm - 100 nm, for example, and 2 nm - 50 nm are preferred.

[0028]What is necessary is just to choose suitably material used for an electric charge pouring layer by a relation with material of an electrode or an adjoining layer, Conductive polymers, such as poly aniline and its derivative, a polythiophene and its derivative, polyphenylene vinylene and its derivative, poly thienylene vinylene, and its derivative, metal phthalocyanines (copper phthalocyanine etc.), carbon, etc. are illustrated.

[0029]An insulating layer of 2 nm or less of thickness has a function which makes electric charge pouring easy. As a material of the above-mentioned insulating layer, metal fluoride, a metallic oxide, an organic insulating material, etc. are mentioned. Polymers LED which adjoined the negative pole and provided an insulating layer of 2 nm or less of thickness as polymers LED which provided an insulating layer of 2 nm or less of thickness, and polymers LED which adjoined the anode and provided an insulating layer of 2 nm or less of thickness are mentioned. Concrete

for example, structure of following q-ab is illustrated.

q) The insulating layer / electron hole transporting bed / luminous layer / negative pole u anode / electron hole transporting bed / luminous layer of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole t anode / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / luminous layer / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole s anode / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / luminous layer / negative pole r anode / luminous layer / thickness of 2 nm or less of the anode / thickness. 2 nm of the insulating layer / negative pole y anode / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / luminous layer / electron transport layer / negative pole x anode / luminous layer / electron transport layer / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole w anode / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / electron hole transporting bed / luminous layer / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole v anode / thickness of 2 nm or less of /thickness. Insulating-layer [ of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole ab anode / thickness of 2 nm or less of an insulating layer / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / negative pole aa anode / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole z anode / thickness of 2 nm or less of the following insulating layer / luminous layer / electron transport layer / thickness ]/. the insulating layer/negative pole of 2 nm or less of an electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / thickness -- shape of a polymers light emitting device of this invention which consists of structure of these, a size, construction material, a manufacturing method, etc. are suitably chosen according to a use of this polymers light emitting device, etc., and there is no restriction in particular about these.

[0030]Although there is no restriction in particular in a method of mixing a polymeric fluorescent substance and said charge transport nature compound of this invention and mixing and mixing to fuse from a solution are illustrated, it is common to mix by making it dissolve in an organic solvent in which both are dissolved.

[0031]As a good solvent to this polymeric fluorescent substance, chloroform, a methylene chloride, a dichloroethane, a tetrahydrofuran, toluene, xylene, etc. are illustrated. Although based also on structure and a molecular weight of a polymeric fluorescent substance, it can be made to usually dissolve in these solvents 0.1% of the weight or more.

[0032]If a polymeric fluorescent substance of such organic solvent fusibility is used and membranes are formed from a solution, in the case of creation of a polymers light emitting device, when what is necessary is just for after-spreading desiccation to have removed a solvent for this solution and a charge transporting material and a luminescent material are mixed, same technique can be applied, and it is dramatically advantageous to it on manufacture. As a method for film deposition from a solution, a spin coat method, casting method, The applying methods, such as the micro gravure coating method, the gravure coating method, the bar coat method, the roll coat method, the wire bar coat method, a dip coating method, a spray coating method, screen printing, flexo print processes, offset printing, and an ink jet printing method, can be used.

[0033]Mixed use of the luminescent materials for example, other than this polymeric fluorescent substance may be carried out at a luminous layer. A publicly known thing can be used as this luminescent material. In a low molecular weight compound, for example A naphthalene derivative, anthracene, or its derivative, Perylene or its derivative, a poly methine system, a xanthene series, a coumarin series, Coloring matter, such as a cyanine system, 8-hydroxyquinoline or a metal complex of the derivative, aromatic amine, a tetraphenylcyclopentadiene, its derivative, tetraphenylbutadiene, or its derivative can be used. Specifically, it is usable in publicly known things, such as what is indicated, for example in JP,57-51781,A and a 59-194393 gazette.

[0034]When a polymers light emitting device of this invention has an electron hole transporting bed, as a hole transporting material used, A polyvinyl carbazole or its derivative, polysilane, or its derivative, A polysiloxane derivative, a hydrazone derivative which have aromatic amine in a side chain, A pyrazoline derivative, an arylamine derivative, a stilbene derivative, a triphenyl diamine derivative, Poly aniline or its derivative, a polythiophene or its derivative, poly (p-phenylenevinylene), its derivative, poly (2,5-thienylene vinylene), or its derivative is illustrated.As



this hole transporting material, specifically JP,57-101844,A, A 58-197043 gazette, a 58-32372 gazette, a 58-15936 gazette, What is indicated in a 59-15251 gazette, a 61-170747 gazette, JP,2-36270,A, a 2-210451 gazette, a 2-151605 gazette, and a 3-37992 gazette is illustrated. [0035]In these, as a hole transporting material used for an electron hole transporting bed, a polyvinyl carbazole or its derivative, A polysiloxane derivative which has an aromatic amine compound group in polysilane or its derivative, a side chain, or a main chain, Poly aniline or its derivative, a polythiophene, or its derivative, Polymers hole transporting materials, such as poly (p-phenylenevinylene), its derivative, poly (2,5-thienylene vinylene), or its derivative, are preferred, It is a polysiloxane derivative which has aromatic amine still more preferably in a polyvinyl carbazole or its derivative, polysilane or its derivative, a side chain, or a main chain. It is preferred to distribute a high polymer binder in the case of a low-molecular hole transporting material, and to use for it.

[0036]In this invention, when a polymers light emitting device has an electron transport layer, a publicly known thing can be used as an electron transport material used, An oxadiazole derivative, anthra quinodimethane, or its derivative, Benzoquinone or its derivative, a naphthoquinone, or its derivative, Anthraquinone or its derivative, tetracyano ANSURA quinodimethane, or its derivative, A metal complex of fluorenone or its derivative, diphenyldicyanoethylene or its derivative, a diphenoquinone derivative, 8-hydroxyquinoline, or its derivative, etc. are illustrated. A high molecular compound which has a basis of electron transport property in a main chain or a side chain is also illustrated.

[0037]Specifically, what is indicated in JP,63-70257,A, a 63-175860 gazette, JP,2-135359,A, a 2-135361 gazette, a 2-209988 gazette, a 3-37992 gazette, and a 3-152184 gazette is illustrated. Among these An oxadiazole derivative, benzoquinone, or its derivative, A metal complex of anthraquinone, its derivative, 8-hydroxyquinoline, or its derivative is preferred, 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole, benzoquinone, anthraquinone, and tris(eight quinolinol) aluminum are still more preferred.

[0038]Although there is no restriction in a method for film deposition of a charge transport layer, with a low-molecular hole transporting material, a vacuum deposition method is illustrated for a method by membrane formation from a mixed solution with a high polymer binder with a low molecule system electron transport material in addition to membrane formation from a solution. In a polymers charge transporting material, a method by membrane formation from a solution is illustrated. As a solvent used for membrane formation from a solution, if a charge transporting material is dissolved, there will be no restriction in particular. As this solvent, chlorine-based solvents, such as chloroform, a methylene chloride, and a dichloroethane, Ester solvent, such as ketone solvent, such as aromatic hydrocarbon system solvents, such as ether system solvents, such as a tetrahydrofuran, toluene, and xylene, acetone, and methyl ethyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, and ethyl Cellosolve acetate, is illustrated.

[0039]As a method for film deposition from a solution, a spin coat method from a solution, casting method, The applying methods, such as the micro gravure coating method, the gravure coating method, the bar coat method, the roll coat method, the wire bar coat method, a dip coating method, a spray coating method, screen printing, flexo print processes, offset printing, and an ink jet printing method, can be used. What has absorption what does not check charge transport to a degree very much is preferred as a high polymer binder to mix, and not strong to visible light is used suitably. As this high polymer binder, poly (N-vinylcarbazole), poly aniline, or its derivative, A polythiophene or its derivative, poly (p-phenylenevinylene), or its derivative, Poly (2,5-thienylene vinylene) or its derivative, polycarbonate, polyacrylate, polymethyl acrylate, polymethylmethacrylate, polystyrene, polyvinyl chloride, a polysiloxane, etc. are illustrated.

[0040]In this invention, a conductive metal oxide film, a translucent metal thin film, etc. are used as a material of the transparent or translucent anode. Films (NESA etc.) specifically created using electrically conductive glass which consists of indium tin oxide (ITO), a zinc oxide (ZnO), tin oxide (SnO<sub>2</sub>), etc., gold and platinum, silver, copper, etc. are used, and ITO, ZnO, and SnO<sub>2</sub> are preferred. As a manufacturing method, a vacuum deposition method, sputtering process, the ion plating method, plating, etc. are mentioned. Organic transparent conducting films, such as

poly aniline or its derivative, a polythiophene, or its derivative, may be used as this anode.

[0041]Next, as a material of the negative pole used by this invention, a small material of a work function is preferred. For example, aluminum, indium, magnesium, calcium, lithium, A magnesium silver alloy, a magnesium indium alloy, an indium silver alloy, a lithium aluminum alloy, a lithium Magnesium alloy, a lithium indium alloy, a calcium aluminum alloy, graphite, or intercalated graphite is used. As a manufacturing method of the negative pole, a vacuum deposition method, sputtering process, the laminating method that bonds a metal thin film by thermo-compression, etc. are used. It may equip with a protective layer which protects this polymers light emitting device after negative pole production.

[0042]

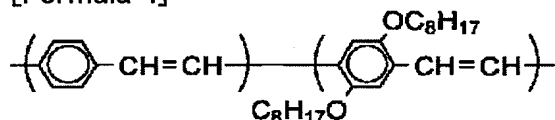
[Example]Hereafter, in order to explain this invention still in detail, an example is shown, but this invention is not limited to these.

About the <measurement of number average molecular weight> number average molecular weight, the number average molecular weight of polystyrene conversion was calculated with gel permeation chromatography (GPC) by using chloroform as a solvent.

[0043]The reference example 1 <composition of polymeric fluorescent substance 1> 2,5-diocetyloxy-p-xylylene dichloride was made to react to the inside of an N.N-dimethylformamide solvent, and triphenyl phosphine, and phosphonium salt (1) was compounded. Phosphonium salt 47.75 obtained weight section and terephthalaldehyde 5.5 weight section were dissolved in ethyl alcohol / chloroform mixed solvent. The ethyl alcohol solution containing the lithium ethoxide of 5.4 weight sections was dropped at the ethyl alcohol / chloroform mixed solution of phosphonium salt and dialdehyde, and it polymerized. Then, the ethyl alcohol solution which contains lithium ethoxide further is dropped at a reaction solution, and it was made to polymerize, after adding the chloroform fluid of 1-pyrenecarbaldehyde to this reaction solution, agitating at a room temperature for 3 hours. After allowing to stand at a room temperature overnight, the \*\* exception carried out precipitate, with ethyl alcohol, the dissolution was added to chloroform after washing, ethanol was added to this, and reprecipitation generation was carried out. Reduced pressure drying of this was carried out, and polymer 8.0 weight section was obtained. This is called polymeric fluorescent substance 1. The repeating unit and mole ratio of the polymeric fluorescent substance 1 calculated from the preparation ratio of a monomer are shown below. To the molecular terminal, it checked having a pyrenyl group from  $^1\text{H-NMR}$ .

[0044]

[Formula 4]



(In an upper type, the mole ratio of two repeating units is 50:50.)

Two repeating units are combined by turns.

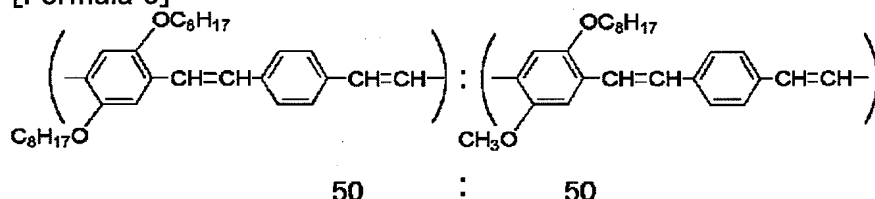
The number average molecular weight of polystyrene conversion of this polymeric fluorescent substance 1 was  $4.0 \times 10^3$ . The spectrum by which the infrared absorption spectrum of this polymeric fluorescent substance 1 and NMR are equivalent to the alternating copolymer of 4-phenylenevinylene and 2, the 5-diocetyloxy 1, and 4-phenylenevinylene was acquired.

[0045]The reference example 2 <composition of polymeric fluorescent substance 2> 2,5-diocetyloxy-p-xylylene dichloride was made to react to the inside of an N.N-dimethylformamide solvent, and triphenyl phosphine, and phosphonium salt was compounded. Phosphonium salt 4.78 obtained weight section, phosphonium salt 4.28 weight section of the 2-methoxy-5-octyloxy p-xylylene dichloride obtained similarly, terephthalaldehyde 1.01 weight section, and 1-pyrene carboxyaldehyde 1.15 weight section, It was made to dissolve in ethyl alcohol 80 weight section / chloroform 100 weight-section mixed solvent. After the solution which mixed lithium methoxide methanol solution 10 weight section and ethanol 40 weight section 12% was dropped at phosphonium salt, and the ethyl alcohol / chloroform mixed solution of aldehyde, it reacted at

the room temperature succeedingly for 4 hours. After allowing to stand at a room temperature overnight, precipitate was collected, this precipitate was dissolved in toluene after washing with ethyl alcohol, ethanol was added to this and reprecipitation refining was carried out. After carrying out reprecipitation refining twice, reduced pressure drying of this was carried out, and polymeric fluorescent substance 2.0 weight section was obtained. This is called polymeric fluorescent substance 2. The repeating unit and mole ratio of the polymeric fluorescent substance 2 calculated from the preparation ratio of a monomer are shown below. To the molecular terminal, it checked having a pyrenyl group from  $^1\text{H-NMR}$ .

[0046]

[Formula 5]

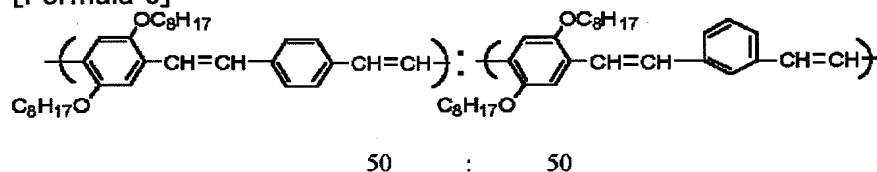


The number average molecular weight of polystyrene conversion of this polymeric fluorescent substance 2 was  $2.5 \times 10^3$ . The spectrum equivalent to the copolymer which has a repeated structure unit the infrared absorption spectrum of this polymeric fluorescent substance 2 and NMR are indicated to be by the above-ization 5 was acquired.

[0047] The reference example 3 <composition of polymeric fluorescent substance 3> 2,5-dioctyloxy-p-xylylene dichloride was made to react to the inside of an N,N-dimethylformamide solvent, and triphenyl phosphine, and phosphonium salt was compounded. Phosphonium salt 4.78 obtained weight section, phosphonium salt 4.28 weight section of the 2-methoxy-5-octyloxy p-xylylene dichloride obtained similarly, and terephthalaldehyde 0.51 weight section, IsoFURARU aldehyde 0.51 weight section and 1-pyrene carboxyaldehyde 1.15 weight section were dissolved in the ethyl alcohol 80 weight section / chloroform 100 weight-section mixed solvent. After the solution which mixed lithium methoxide methanol solution 10 weight section and ethanol 40 weight section 12% was dropped at phosphonium salt, and the ethyl alcohol / chloroform mixed solution of aldehyde, it reacted at the room temperature succeedingly for 4 hours. After allowing to stand at a room temperature overnight, precipitate was collected, this precipitate was dissolved in toluene after washing with ethyl alcohol, ethanol was added to this and reprecipitation refining was carried out. After carrying out reprecipitation refining twice, reduced pressure drying of this was carried out, and polymeric fluorescent substance 2.0 weight section was obtained. This is called polymeric fluorescent substance 3. The repeating unit and mole ratio of the polymeric fluorescent substance 3 calculated from the preparation ratio of a monomer are shown below. To the molecular terminal, it checked having a pyrenyl group from  $^1\text{H-NMR}$ .

[0048]

[Formula 6]



The number average molecular weight of polystyrene conversion of the polymeric fluorescent substance 3 was  $2 \times 10^3$ . The spectrum equivalent to the copolymer which has a repeated structure unit the infrared absorption spectrum of this polymeric fluorescent substance 3 and NMR are indicated to be by the above-ization 6 was acquired.

[0049] In the reference example 4 <composition of N,N'-diphenyl-N,N'-JI (1-naphthyl)-1,1'-biphenyl 4,4'-diamine> flask, 126 g of N-phenyl-1-naphthylamine, 4,4'-Gide Ben Senn 39g, the copper powder 37g, the potassium hydrate 65g, and 300 ml of decalins were taught, and heating

stirring was carried out at 200 \*\* for about 17 hours. After ending reaction, before cooling reaction mixture, it filtered, and the filtrate was cooled radiationally. The solid obtained by a \*\* exception carrying out the solid which deposited from the filtrate was washed by water / ethanol mixed solution, water, and ethanol, and the white solid 44g was obtained. It checked that the solid obtained from NMR and a mass spectrum (FD-MS, JEOL Co., Ltd. make, and mass spectrometer JMS-SX102 type) was N,N'-diphenyl-N,N'-JI (1-naphthyl)-1,1'-biphenyl 4,4'-diamine.

FD-MS:m/Z = 588 <sup>1</sup>H-NMR:6.93 - 7.51 [m], 7.75-7.92 [m]

[0050]2% of the weight of the toluene solution containing 80 % of the weight of example 1N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3''-methylphenyl)-1,1'-biphenyl 4,4'-diamine (made by Aldrich), and 20% of the weight of the polymeric fluorescent substance 1 by sputtering. The spin coat was carried out to the glass substrate which attached the ITO film by a thickness of 200 nm. The uniform film was obtained. Next, after drying this at 40 \*\* under decompression for 1 hour, 50 nm of tris(eight quinolinol) aluminum (it may be hereafter described as Alq<sub>3</sub>) was vapor-deposited at the rate of 0.1 - 0.2 nm/s as an electron transport layer. Finally, on it, as the negative pole, 50 nm of aluminum lithium alloys (aluminum:Li= about 200:1 weight ratios) were vapor-deposited, and the polymers light emitting device was produced. All the degrees of vacuum at the time of vacuum evaporation were below  $1 \times 10^{-5}$  Torr.

[0051]when this element is driven under a nitrogen atmosphere by constant current density by 2.5 mA/cm<sup>2</sup> and an emission spectrum is measured, it is 536 nm in peak wavelength -- the fluorescence spectrum of the polymeric fluorescent substance 1 -- about -- I did one. The constant current drive was continuously performed to the pan by 25 mA/cm<sup>2</sup>. The luminosity after 5-hour aging was 591 cd/m<sup>2</sup>, and the reduction-by-half life from the luminosity was about 190 hours. The increasing rates of the driver voltage under drive after aging for 5 hours were 0.012 V/hr.

[0052]It was made to add and dissolve so that it may become about the N,N'-diphenyl-N,N'-JI (1-naphthyl)-1,1'-biphenyl 4,4'-diamine compounded by the example 2 reference example 4 and may become 1.3 % of the weight at 9.8% of the weight of a rate about the polymeric fluorescent substance 2 90.2% of the weight at toluene. The solid content which could explain and remained was filtered and the spin coat was carried out to the glass substrate which attached the ITO film by a thickness of 200 nm by sputtering. The uniform film was obtained. Next, the polymers light emitting device was created like Example 1. when this element is driven under a nitrogen atmosphere by constant current density by 2.5 mA/cm<sup>2</sup> and an emission spectrum is measured, it is 538 nm in peak wavelength -- the fluorescence spectrum of the polymeric fluorescent substance 2 -- about -- I did one. The constant current drive was continuously performed to the pan by 25 mA/cm<sup>2</sup>. The luminosity after 5-hour aging was 657 cd/m<sup>2</sup>, and the luminosity of 500 hours after was 413-cd/[m ]<sup>2</sup>. It learned having measured the emission spectrum after a drive by experience, and it is 536 nm in peak wavelength, and was mostly in agreement with the spectrum before a drive start except luminescence intensity. The increasing rate of the driver voltage under drive to the 500-hour backward after aging for 5 hours was  $3.2 \times 10^{-3}$  V/hr.

[0053]Besides having used the polymeric fluorescent substance 3 instead of the example 3 polymeric fluorescent substance 1, the polymers light emitting device was created like Example 1. when this element is driven under a nitrogen atmosphere by constant current density by 2.5 mA/cm<sup>2</sup> and an emission spectrum is measured, it is 536 nm in peak wavelength -- the fluorescence spectrum of the polymeric fluorescent substance 3 -- about -- I did one. The constant current drive was continuously performed to the pan by 25 mA/cm<sup>2</sup>. The luminosity after 5-hour aging was 959 cd/m<sup>2</sup>, and the reduction-by-half life from the luminosity was about 265 hours. The increasing rate of the driver voltage under drive after aging for 5 hours was  $9.0 \times 10^{-3}$  V/hr.

[0054]29 % of the weight of comparative example 1N,N'-diphenyl-N,N'-dinaphthyl 1,1'-biphenyl

4,4'-diamine and 71% of the weight of the polymeric fluorescent substance 2 were dissolved in toluene so that it might become 1.5% of the weight of concentration about \*\*\*\*. This solution was filtered and the spin coat was carried out to the glass substrate which attached the ITO film by a thickness of 200 nm by sputtering. Next, the polymers light emitting device was created like Example 1. The constant current drive was continuously performed for this element by 25 mA/cm<sup>2</sup>. The luminosity after 5-hour aging was 682 cd/m<sup>2</sup>, and the reduction-by-half life from the luminosity was about 85 hours. The increasing rates of the driver voltage under drive of the between of 85 hours after [ after aging for 5 hours ] were 0.018 V/hr.

[0055]

[Effect of the Invention]The polymers light emitting device of this invention is easy to create, efficient, and since it moreover excels in heat resistance and a life, it can be preferably used as devices, such as a source of sheet-like light as a back light, and a flat-panel display.

---

[Translation done.]

4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-311785

(P2000-311785A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 8 G 61/00		C 0 8 G 61/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 3 2
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-119616

(22) 出願日 平成11年4月27日 (1999.4.27)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 大西 敏博

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 北野 真

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子発光素子

(57) 【要約】

【課題】 作成が容易であり、高効率でしかも耐熱性、寿命に優れた高分子発光素子を提供する。

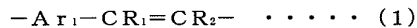
【解決手段】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、電荷輸送性の単量体、該単量体が直接または共役系もしくは非共役系の結合基を介して2個結合した化合物、および該単量体が直接または共役系もしくは非共役系の結合基を介して3個結合した化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の電荷輸送性化合物、ならびに高分子蛍光体を含む有機層を少なくとも1層有し、該高分子蛍光体が固体状態で蛍光を示す共役系高分子であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、かつ該電荷輸送性化合物の該共役系高分子に対する重量比が99:1~50:50である高分子発光素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、電荷輸送性の単量体、該単量体が直接または共役系もしくは非共役系の結合基を介して2個結合した化合物、および該単量体が直接または共役系もしくは非共役系の結合基を介して3個結合した化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の電荷輸送性化合物、ならびに高分子蛍光体を含む有機層を少なくとも1層有し、該高分子蛍光体が固体状態で蛍光を示す共役系高分子であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、かつ該電荷輸送性化合物の該共役系高分子に対する重量比が99:1～50:50であることを特徴とする高分子発光素子。

【請求項2】高分子蛍光体が、下記式(1)で示される繰返し単位を1種類以上含み、かつそれらの繰返し単位の合計が全繰返し単位の50モル%以上である共役系高分子であることを特徴とする請求項1記載の高分子発光素子。

## 【化1】



〔ここで、 $Ar_1$ は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基である。 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数4～20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。〕

【請求項3】電荷輸送性化合物が、電荷輸送性の単量体であることを特徴とする請求項1または2記載の高分子発光素子。

【請求項4】正孔輸送性の単量体が、ヒドラゾン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体またはトリフェニルジアミン誘導体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項5】電子輸送性の単量体が、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノンもしくはその誘導体、ジフェニルジアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェニルキノロンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の高分子発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子発光素子（以下、高分子LEDということがある。）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】バックライトや平面ディスプレイとし

て、有機蛍光色素を発光層とし、有機電荷輸送化合物とを積層した二層構造を有する素子（特開昭59-194393号公報）や、高分子を蛍光体として用いた素子（WO9013148号公開明細書、特開平3-244630号公報）が報告されている。これら有機蛍光体を用いたエレクトロルミネッセンス素子は、低電圧直流駆動、高輝度に加えて多色の発光が容易に得られるという特徴がある。これらの素子において、積層構造とした場合には用いる蛍光体によっては蛍光体の結晶化により、素子の発光効率が低下する問題がある。また、高分子を蛍光体として用いたものでは、効率が低いなどの問題が指摘されていた。これらの問題を解決するために、熱的に安定な材料や高効率の蛍光体が提案されている。

【0003】また、特開平8-231951号公報には低分子の正孔輸送材料に低分子蛍光体をドーピングすることが記載され、高い発光効率が達成されている。この場合、色素のドーピング量は5重量%程度であるが、ドーピング量の制御には共蒸着などの手法が必要であり、大面積化した場合に均一にドーピングすることが困難である。

【0004】一方、これらの問題の解決のため、特開平4-212286号公報には正孔輸送性高分子に蛍光体や電荷輸送材料を混合することが記載されている。また、特開平5-247460号公報や特開平6-73374号公報には高分子蛍光体に電子輸送性化合物を1～40重量%混合することが記載されている。さらに、WO95/01871号公開明細書には正孔輸送性高分子と共役系高分子蛍光体とのブレンド物およびそれを用いた高分子発光素子が記載されている。本公開明細書には、共役系高分子の重合度を2～2000にし、正孔輸送性高分子の高分子性共役系蛍光材料に対する混合比率を1:1以上で混合することにより、発光効率が向上することが開示されている。

【0005】しかしながら、正孔輸送性高分子に、低分子の蛍光体や電荷輸送材料を混合する方法では、混合膜中で低分子の蛍光体が分離、凝集して濃度消光を起こす場合があった。また、これらの素子は、発光効率、耐熱性、長寿命特性といった特性が必ずしも十分でなく、さらなる特性の向上が求められていた。したがって、高分子蛍光体を用いた素子において、作成が容易であるという高分子の特徴を有し、高効率でしかも耐熱性、寿命に優れた素子が求められていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、作成が容易であり、高効率でしかも耐熱性、寿命に優れた高分子発光素子を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような事情を鑑みて、高分子発光素子の耐熱性および発光特性を向上させるために鋭意検討した結果、高分子蛍光体

と特定の電荷輸送性化合物とを特定の混合比率で混合することで、効率、寿命、耐熱性に優れた高分子発光素子を与えることを見出し、本発明に至った。すなわち本発明は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、電荷輸送性の単量体、該単量体が直接または共役系もしくは非共役系の結合基を介して2個結合した化合物、および該単量体が直接または共役系もしくは非共役系の結合基を介して3個結合した化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種類の電荷輸送性化合物、ならびに高分子蛍光体を含む有機層を少なくとも1層有し、該高分子蛍光体が固体状態で蛍光を示す共役系高分子であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、かつ該電荷輸送性化合物の該共役系高分子に対する重量比が99:1~50:50である高分子発光素子に係るものである。

#### 【0008】

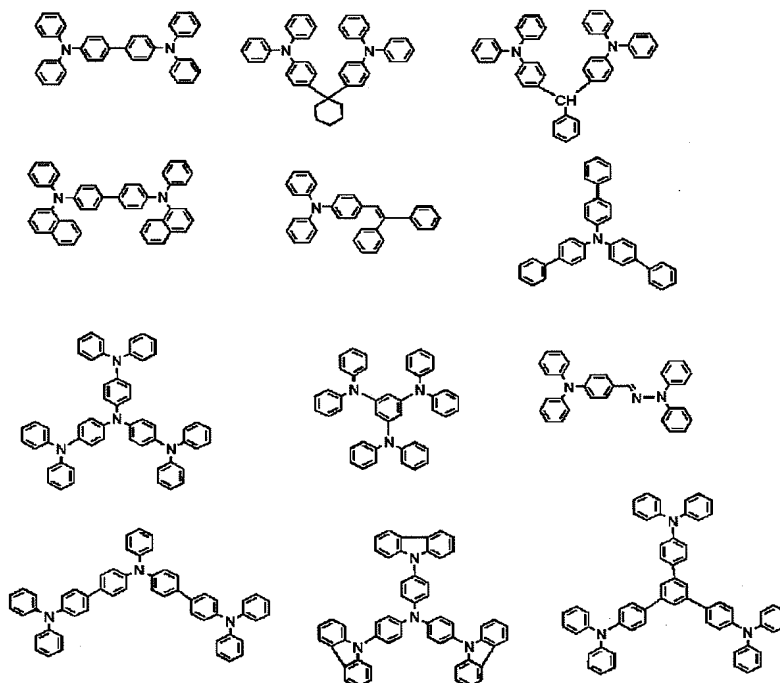
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の高分子発光素子の電荷輸送性化合物の該共役系高分子に対する重量比は99:1~50:50であり、95:5~60:40の範囲であることが好ましい。該電荷輸送性化合物の該高分子蛍光体に対する重量比が99:1より大きい場合は、十分な発光特性が得られない場合があり、50:50より小さい場合は、該高分子蛍光体と該電荷輸送性化合物が相分離する場合がある。さらに有機層における、該電荷輸送性化合物を有する化合物および該高分子蛍光体の重量の合計は、該有機層の重量に対して60重量%~100重量%の範囲であることが好ましい。

【0009】本発明に用いる電荷輸送性化合物は、電荷輸送性の単量体、該単量体が直接または共役系もしくは非共役系の結合基で2個結合した化合物、および該単量体が直接または共役系もしくは非共役系の結合基で3個結合した化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種類の電荷輸送性化合物であり、好ましくは電荷輸送性の単量体であり、さらに好ましくは、正孔輸送性の単量体である。電荷輸送性の単量体としては、正孔輸送性および/または電子輸送性の単量体があり、低分子系の正孔輸送材料および/または電子輸送材料として知られている単量体を用いることができる。

【0010】正孔輸送性の単量体としては、ヒドラゾン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリーールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体が挙げられる。具体的には、特開昭57-101844号公報、同58-197043号公報、同58-32372号公報、同58-15936号公報、同59-15251号公報、特開平2-36270号公報、同2-210451号公報、同3-37992号公報に記載されている単量体、下記化2に示される単量体および該単量体が、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーール基、アリーールオキシ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基からなる群から選ばれる置換基で置換された単量体等が例示される。これらの中で、好ましくは、アリーールアミン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体である。

#### 【0011】

#### 【化2】





【0012】また、電子輸送性の単量体としては、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノノンもしくはその誘導体、ナフトキノノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノンもしくはその誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体が例示される。具体的には特開昭63-70257号、同63-175860号公報、特開平2-135359号、同2-135361号、同2-209988号、同3-37992号、同3-152184号公報に記載されている単量体が例示される。好ましくは、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体が挙げられる。

【0013】該共役系もしくは非共役系の結合基としては、酸素、硫黄、1~20個の炭素原子を有するアルキレン基、3~20個の炭素原子を有する2価のシクロアルキレン基、1~20個の炭素原子を有するアリーレン基、1~20個の炭素原子を有する2価の複素環化合物基、ビニレン基、エステル基、カルボニル基、チオニル基、ウレタン基、アミド基、イミド基からなる群から選ばれる少なくとも1種類の結合基からなる2価の結合基である。ここで該アルキレン基は直鎖または分岐のアルキレン基でもよい。また、該アリーレン基および複素環化合物基は、アルキル基、アリール基、アルコキシ基で置換されていても良い。

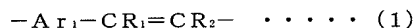
【0014】また、本発明における高分子発光素子に用いられる高分子蛍光体としては、高分子で固体状態で蛍光を示すものであればよく、有機溶媒に可溶な共役系高分子が例示される。上記の有機溶媒に可溶な共役系高分子としてはポリフェニレンおよびその誘導体、複素5員環化合物の2, 5位での重合体およびその誘導体、多環芳香族化合物が炭素-炭素結合で結合した重合体およびその誘導体、またはポリアリーレンビニレンおよびその誘導体であり、特にポリアリーレンビニレンおよびその誘導体が好ましい。また、共役系高分子が可溶性であるためには側鎖に長鎖の置換基を有するそれぞれの誘導体が好ましい。

【0015】ポリアリーレンビニレンおよびその誘導体としては、下記式(1)で示される繰返し単位を1種類以上含み、かつその繰返し単位の合計が全繰返し単位の50モル%以上含む重合体が挙げられる。該繰返し単位の構造にもよるが、式(1)で示される繰返し単位が全繰返し単位の70モル%以上であることが好ましい。該高分子蛍光体は、式(1)で示される繰返し単位以外の繰返し単位として、2価の芳香族化合物基もしくはその誘導体、2価の複素環化合物基もし

くはその誘導体、またはそれらを組み合わせて得られる基などを含んでいてもよい。また、式(1)で示される繰返し単位や他の繰返し単位が、エーテル基、エステル基、アミド基、イミド基などを有する非共役の単位で連結されていてもよいし、繰返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。

【0016】

【化3】



【0017】高分子蛍光体が式(1)の繰返し単位を含む共役系高分子の場合、式(1)の $Ar_1$ としては、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基である。また、 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。

【0018】式(1)の繰返し単位を含む高分子蛍光体の具体例については特開平3-244630号公報、特開平5-202355号公報、特開平6-73374号公報、特開平7-97569号公報、特開平7-147190号公報、特開平7-278276号公報、特開平7-300580号公報、特開平9-35870号公報、特開平9-45478号公報、特開平9-111233号公報、特開平9-263754号公報、特開平10-114891号公報、特開平10-324870号公報、WO94/29883号公開明細書、WO98/21262号公開明細書、WO98/18996号公開明細書、WO9827136号公開明細書に記載されるポリアリーレンビニレン類や特開平10-36487号公報に記載されるフルオレン系重合体等が好適に使用できる。

【0019】本発明に用いる高分子蛍光体の分子量については前記電荷輸送性化合物との混合状態に影響することから、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ の範囲である。

【0020】次に、本発明の高分子発光素子の構造としては前記電荷輸送性化合物と高分子蛍光体を含む有機層を少なくとも一層有しておればよく、例えば、以下のa)~e)の構造が例示される。

- a) 陽極/正孔輸送層/発光層/陰極
  - b) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極
  - c) 陽極/発光層/電子輸送層/陰極
  - d) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極
- (ここで/は積層構造を表す。)

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層である。本発明の有機層は発光層に使用されるが、複数の有機層を用いてもよい。また、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸

送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

【0021】また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

【0022】さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。また、積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0023】本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。例えば、具体的には、以下のe)~p)の構造が例示される。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

【0024】電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0025】上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 $10^3$ 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 $1$

$0^2$ 以下がより好ましく、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 $10^1$ 以下がさらに好ましい。

【0026】通常は該導電性高分子の電気伝導度を $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 $10^3$ 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーブする。ドーブするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

【0027】電荷注入層の膜厚としては、例えば1nm~100nmであり、2nm~50nmが好ましい。

【0028】電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0029】膜厚2nm以下の絶縁層は、電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。具体的には、例えば、以下のq)~ab)の構造が例示される。

- q) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- aa) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- ab) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光

層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極  
これらの構造からなる本発明の高分子発光素子の形状、  
大きさ、材質、製造方法等は、該高分子発光素子の用途  
等に応じて適宜選択され、これらについては特に制限は  
ない。

【0030】本発明の高分子蛍光体と前記電荷輸送性化  
合物を混合する方法に特に制限はなく、溶液からの混合  
や熔融しての混合が例示されるが、両者を溶解させる有  
機溶媒に溶解させることで混合することが一般的であ  
る。

【0031】該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、  
クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラ  
ヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが例示される。  
高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれら  
の溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0032】高分子発光素子の作成の際に、これらの有  
機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いて、溶液から成膜す  
ると、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけ  
でよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合に  
おいても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利であ  
る。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キ  
ャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビア  
コート法、パーコート法、ロールコート法、ワイアーバ  
ーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ス  
クリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、  
インクジェット印刷法等の塗布法を用いることができ  
る。

【0033】発光層に例えば該高分子蛍光体以外の発光  
材料を混合使用してもよい。該発光材料としては、公知  
のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフ  
タレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリ  
レンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン  
系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロ  
キシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族ア  
ミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその  
誘導体、またはテトラフェニルプタジエンもしくはその  
誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば  
特開昭57-51781号、同59-194393号公  
報に記載されているもの等、公知のものが使用可能であ  
る。

【0034】本発明の高分子発光素子が正孔輸送層を有  
する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビ  
ニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもし  
くはその誘導体、側鎖に芳香族アミンを有するポリシロキ  
サン誘導体、ヒドラゾン誘導体、ピラゾリン誘導体、ア  
リールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニル  
ジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポ  
リチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレン  
ビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-  
チエニレンビニレン)もしくはその誘導体が例示され

る。具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭57-  
101844号公報、同58-197043号公報、同  
58-32372号公報、同58-15936号公報、  
同59-15251号公報、同61-170747号公  
報、特開平2-36270号公報、同2-210451  
号公報、同2-151605号公報、同3-37992  
号公報に記載されているもの等が例示される。

【0035】これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸  
送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘  
導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主  
鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導  
体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェン  
もしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)  
もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレン  
ビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料  
が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾール  
もしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、  
側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサ  
ン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高  
分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0036】本発明において、高分子発光素子が電子輸  
送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公  
知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アント  
ラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもし  
くはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、ア  
ントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアン  
スラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノンもし  
くはその誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくは  
その誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロ  
キシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体等が例示さ  
れる。さらに、電子輸送性の基を主鎖や側鎖に有する高  
分子化合物も例示される。

【0037】具体的には、特開昭63-70257号公  
報、同63-175860号公報、特開平2-1353  
59号公報、同2-135361号公報、同2-209  
988号公報、同3-37992号公報、同3-152  
184号公報に記載されているもの等が例示される。こ  
れらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンも  
しくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導  
体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体  
の金属錯体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-  
(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジ  
アゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-  
キノリノール)アルミニウムがさらに好ましい。

【0038】電荷輸送層の成膜方法に制限はないが、低  
分子の正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶  
液からの成膜による方法が、低分子系電子輸送材料では  
溶液からの成膜以外に、真空蒸着法が、例示される。ま  
た、高分子電荷輸送材料では、溶液からの成膜による方  
法が例示される。溶液からの成膜に用いる溶媒として

は、電荷輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0039】溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法等の塗布法を用いることができる。混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0040】本発明において、透明または半透明の陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、インジウム・スズ・オキシド(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NESAなど)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、ZnO、SnO<sub>2</sub>が好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0041】次に、本発明で用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、カルシウム、リチウム、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金、グラファイト、またはグラファイト層間化合物等が用いられる。陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また陰極作製後、該高分子発光素子を保護する保護層を装着していてもよい。

#### 【0042】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために

実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

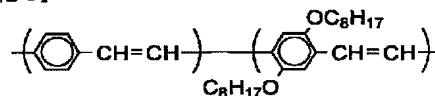
〈数平均分子量の測定〉数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

#### 【0043】参考例1

〈高分子蛍光体1の合成〉2,5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジクロライドをN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩(1)を合成した。得られたホスホニウム塩47.75重量部、およびテレフタルアルデヒド5.5重量部を、エチルアルコール/クロロホルム混合溶媒に溶解させた。5.4重量部のリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのエチルアルコール/クロロホルム混合溶液に滴下し、重合した。引き続き、この反応溶液に1-ピレンカルバルデヒドのクロロホルム溶液を加えた後、さらにリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液を反応溶液に滴下し、室温で3時間攪拌しながら重合させた。一晚室温で放置した後、沈殿を濾別し、エチルアルコールで洗浄後、クロロホルムに溶解、これにエタノールを加え再沈生成した。これを減圧乾燥して、重合体8.0重量部を得た。これを高分子蛍光体1という。モノマーの仕込み比から計算される高分子蛍光体1の繰返し単位とそのモル比を下記に示す。分子末端にはピレン基を有することを<sup>1</sup>H-NMRより確認した。

#### 【0044】

##### 【化4】



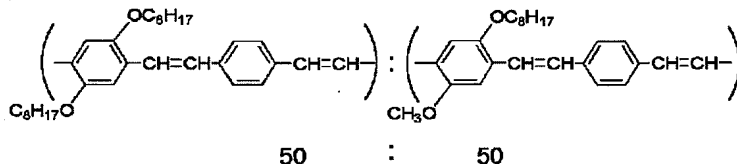
(上式において、二つの繰返し単位のモル比は、50:50であり、二つの繰返し単位は、交互に結合している。)

該高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $4.0 \times 10^3$ であった。該高分子蛍光体1の赤外吸収スペクトル、NMRは、4-フェニレンビニレンおよび2,5-ジオクチルオキシ-1,4-フェニレンビニレンの交互共重合体に相当するスペクトルが得られた。

#### 【0045】参考例2

〈高分子蛍光体2の合成〉2,5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジクロライドをN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩4.78重量部と、同じようにして得た、2-メトキシ-5-オクチルオキシ-p-キシリレンジクロライドのホスホニウム塩4.28重量部とテレフタルアルデヒド1.

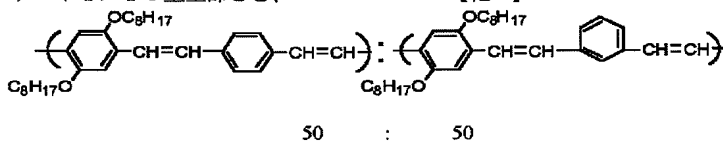
0.1重量部と1-ピレンカルボキシアルデヒド1.15重量部とを、エチルアルコール80重量部/クロロホルム100重量部混合溶媒に溶解させた。1.2%リチウムメトキシドメタノール溶液10重量部とエタノール40重量部とを混合した溶液を、ホスホニウム塩とアルデヒドのエチルアルコール/クロロホルム混合溶液に滴下した後、引き続き室温で4時間反応した。一夜室温で放置した後、沈殿を回収し、エチルアルコールで洗浄後、この沈殿をトルエンに溶解し、これにエタノールを加え再



該高分子蛍光体2のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $2.5 \times 10^3$ であった。該高分子蛍光体2の赤外吸収スペクトル、NMRは、上記化5で示される繰り返し構造単位を有する共重合体に相当するスペクトルが得られた。

#### 【0047】参考例3

＜高分子蛍光体3の合成＞2, 5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジクロライドをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩4.78重量部と、同じようにして得た、2-メトキシ-5-オクチルオキシ-p-キシリレンジクロライドのホスホニウム塩4.28重量部とテレフタルアルデヒド0.51重量部、イソフタルアルデヒド0.51重量部と1-ピレンカルボキシアルデヒド1.15重量部とを、エ



高分子蛍光体3のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $2 \times 10^3$ であった。該高分子蛍光体3の赤外吸収スペクトル、NMRは、上記化6で示される繰り返し構造単位を有する共重合体に相当するスペクトルが得られた。

#### 【0049】参考例4

＜N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(1-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンの合成＞フラスコにN-フェニル-1-ナフチルアミン12.6g、4, 4'-ジドベンゼン3.9g、銅粉末3.7g、水酸化カリウム6.5gおよびデカリン300mlを仕込み、200℃で約17時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を冷却する前にろ過し、ろ液を放冷した。ろ液から析出した固体をろ別し、得られた固体を水/エタノール混合溶液、水およびエタノールで洗浄し、白色固

沈精製した。2回再沈精製した後、これを減圧乾燥して、高分子蛍光体2.0重量部を得た。これを高分子蛍光体2という。モノマーの仕込み比から計算される高分子蛍光体2の繰り返し単位とそのモル比を下記に示す。分子末端にはピレニル基を有することを<sup>1</sup>H-NMRより確認した。

#### 【0046】

#### 【化5】

チルアルコール80重量部/クロロホルム100重量部混合溶媒に溶解させた。1.2%リチウムメトキシドメタノール溶液10重量部とエタノール40重量部とを混合した溶液を、ホスホニウム塩とアルデヒドのエチルアルコール/クロロホルム混合溶液に滴下した後、引き続き室温で4時間反応した。一夜室温で放置した後、沈殿を回収し、エチルアルコールで洗浄後、この沈殿をトルエンに溶解し、これにエタノールを加え再沈精製した。2回再沈精製した後、これを減圧乾燥して、高分子蛍光体2.0重量部を得た。これを高分子蛍光体3という。モノマーの仕込み比から計算される高分子蛍光体3の繰り返し単位とそのモル比を下記に示す。分子末端にはピレニル基を有することを<sup>1</sup>H-NMRより確認した。

#### 【0048】

#### 【化6】

体4.4gを得た。NMRおよびマスマスペクトル(FD-MS、日本電子社製、質量分析計JMS-SX102形)より得られた固体がN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(1-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンであることを確認した。

FD-MS: m/Z = 588

<sup>1</sup>H-NMR: 6.93~7.51 [m]、7.75~7.92 [m]

#### 【0050】実施例1

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3"-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(アルドリッチ社製)80重量%と高分子蛍光体1の20重量%を含む2重量%のトルエン溶液をスパッタリングにより200nmの厚みでITO膜を付けたガラス

基板にスピンコートした。均一な膜が得られた。次に、これを減圧下40℃で1時間乾燥した後、電子輸送層として、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下、Alq<sub>3</sub>と記すことがある。)を0.1~0.2nm/sの速度で50nm蒸着した。最後に、その上に陰極として、アルミニウムリチウム合金(Al:Li=約200:1重量比)を50nm蒸着して高分子発光素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $1 \times 10^{-5}$  Torr以下であった。

【0051】この素子を2.5mA/cm<sup>2</sup>で定電流密度で、窒素雰囲気下で駆動し、発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長536nmであり、高分子蛍光体1の蛍光スペクトルにほぼ一致した。さらに25mA/cm<sup>2</sup>で定電流駆動を連続的に行なった。5時間エージング後の輝度は591cd/m<sup>2</sup>であり、その輝度からの半減寿命は約190時間であった。また、5時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は0.012V/hrであった。

#### 【0052】実施例2

参考例4で合成したN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを90.2重量%、高分子蛍光体2を9.8重量%の割合でトルエンに1.3重量%となるように添加して溶解させた。逃げ残った固形分を濾過し、スパッタリングにより200nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板にスピンコートした。均一な膜が得られた。次に、実施例1と同様に高分子発光素子を作成した。この素子を2.5mA/cm<sup>2</sup>で定電流密度で、窒素雰囲気下で駆動し、発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長538nmであり、高分子蛍光体2の蛍光スペクトルにほぼ一致した。さらに25mA/cm<sup>2</sup>で定電流駆動を連続的に行なった。5時間エージング後の輝度は657cd/m<sup>2</sup>であり、500時間後の輝度は413cd/m<sup>2</sup>であった。駆動後の発光スペクトルを測定した

ところ、ピーク波長536nmであり、発光強度以外はほぼ駆動開始前のスペクトルに一致した。また、5時間エージングした後から500時間後までの駆動中の駆動電圧の上昇率は $3.2 \times 10^{-3}$  V/hrであった。

#### 【0053】実施例3

高分子蛍光体1の代わりに高分子蛍光体3を用いた以外には実施例1と同様に高分子発光素子を作成した。この素子を2.5mA/cm<sup>2</sup>で定電流密度で、窒素雰囲気下で駆動し、発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長536nmであり、高分子蛍光体3の蛍光スペクトルにほぼ一致した。さらに25mA/cm<sup>2</sup>で定電流駆動を連続的に行なった。5時間エージング後の輝度は959cd/m<sup>2</sup>であり、その輝度からの半減寿命は約265時間であった。また、5時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は $9.0 \times 10^{-3}$  V/hrであった。

#### 【0054】比較例1

N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン29重量%と高分子蛍光体2の71重量%を含むを1.5重量%の濃度になるようにトルエンに溶解させた。この溶液を濾過して、スパッタリングにより200nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板にスピンコートした。次に、実施例1と同様に高分子発光素子を作成した。この素子を2.5mA/cm<sup>2</sup>で定電流駆動を連続的に行なった。5時間エージング後の輝度は682cd/m<sup>2</sup>であり、その輝度からの半減寿命は約85時間であった。また、5時間エージングした後と85時間後の間における駆動中の駆動電圧の上昇率は0.018V/hrであった。

#### 【0055】

【発明の効果】本発明の高分子発光素子は、作成が容易で、高効率でしかも耐熱性、寿命に優れるので、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置として好ましく使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H05B 33/22

識別記号

F I

H05B 33/22

テーマコード(参考)

B

D

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB03 AB14 AB18 CA01

CB01 DA00 DB03 EB00 FA01

4J002 CE001 EE056 EN076 EQ006

ER016 ET006 EU026 EU126

EU216 GH00 GQ00 HA05

4J032 BA03 BA04 CA07 CF03 CG01